

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-505394

(43)公表日 平成8年(1996)6月11日

(51)Int.Cl.⁶
A 61 K 7/11識別記号
8615-4C

F I

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全24頁)

(21)出願番号 特願平6-516129
 (86) (22)出願日 平成6年(1994)1月3日
 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)6月28日
 (86)国際出願番号 PCT/US94/00028
 (87)国際公開番号 WO94/15575
 (87)国際公開日 平成6年(1994)7月21日
 (31)優先権主張番号 000, 353
 (32)優先日 1993年1月4日
 (33)優先権主張国 米国(US)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
 DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M
 C, NL, PT, SE), CA, JP, KR

(71)出願人 イーストマン ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国, テネシー 37660, キン
 グスポート, ノース イーストマン ロー
 ド 100
 (72)発明者 シングレトン, アンディー, ヒュウ
 アメリカ合衆国, テネシー 37660, キン
 グスポート, イーストレー コート 453,
 アパートメント 4
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54)【発明の名称】 カプリル酸及びカプリン酸のポリエチレングリコールエステルを含むヘアスプレー配合物

(57)【要約】

本発明は、剥がれを除去するヘアスプレー配合物に関する。このヘアスプレー配合物は、(1)33℃～60℃のガラス転移温度を有するスルホン酸塩含有水分散性又は水散逸性線状ポリエステル、(2)カプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステル、(3)炭素数2～6のα-ヒドロキシカルボン酸及び(4)水又は水／アルコール混合物をベースにしている。

【特許請求の範囲】

1. (1) 33°C ~ 60°C の Tg を有し、

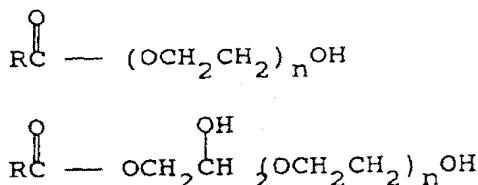
(a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びこれらの組合せからなる群から選択されるジカルボン酸、

(b) ジオール並びに

(c) 官能基がヒドロキシ、カルボキシ又はアミノである芳香核に結合した少なくとも1個のスルホネート基を含有する二官能性スルホモノマー（但し、二官能性スルホモノマーは、100モル%のジカルボン酸及び100モル%のジオール基準で4~25モル%の量で存在する）、

からの繰り返し単位から本質的になるスルホポリエステル；

(2)



（式中、Rは CH_3 (CH_2)_nであり、nは4~10である）

及びこれらの混合物からなる群から選択されるカプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステル、

(3) 炭素数2~6の α -ヒドロキシカルボン酸並びに

(4) 水及び水／アルコール混合物からなる群から選択される液体ビヒクルを含んでなるヘアスプレー配合物。

2. (1) 成分(1), (2), (3)及び(4)の重量基準で1~10重量%の、33°C ~ 60°C の Tg を有し、

(a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジ

カルボン酸及びこれらの組合せからなる群から選択されるジカルボン酸、

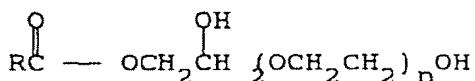
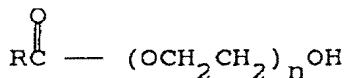
(b) ジオール並びに

(c) 官能基がヒドロキシ、カルボキシ又はアミノである芳香核に結合した少なくとも1個のスルホン酸塩基を含有する二官能性スルホモノマー（但し、二官

能性スルホモノマーは、100モル%のジカルボン酸及び100モル%のジオール基準で4～25モル%の量で存在する)、

からの繰り返し単位から本質的になるスルホポリエステル;

(2) 0.5～5.0重量%の、



(式中、Rは CH_3 (CH_2)_nであり、nは4～10である)

及びこれらの混合物からなる群から選択されるカプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエレンジリコールエステル、

(3) 0.5～5.0重量%の、炭素数2～6の α -ヒドロキシカルボン酸並びに

(4) 46～94重量%の、水及び水／アルコール混合物からなる群から選択される液体ビヒクル

を含んでなるヘアスプレー配合物。

3. (1) 成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量基準で3～7重量%の、33℃～60℃のTgを有し、

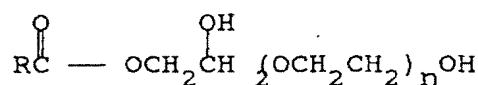
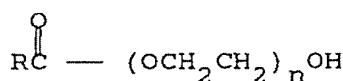
(a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びこれらの組合せからなる群から選択されるジカルボン酸、

(b) ジオール並びに

(c) 官能基がヒドロキシ、カルボキシ又はアミノである芳香核に結合した少なくとも1個のスルホン酸塩基を含有する二官能性スルホモノマー、但し、二官能性スルホモノマーは、100モル%のジカルボン酸及び100モル%のジオール基準で4～25モル%の量で存在する、

からの繰り返し単位から本質的になるスルホポリエステル;

(2) 1～3重量%の、



(式中、Rは CH_3 (CH_2)_nであり、nは4~10である)

及びこれらの混合物からなる群から選択されるカプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステル、

(3) 1~3重量%の、炭素数2~6の α -ヒドロキシカルボン酸

並びに

(4) 55~70重量%の、水及び水/アルコール混合物からなる群から選択される液体ビヒクル

を含んでなるヘアスプレー配合物。

4. ジカルボン酸成分が、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求の範囲第1項記載のヘアスプレー配合物。

5. ジカルボン酸成分がイソフタル酸である請求の範囲第4項記載のヘアスプレー配合物。

6. ジオール成分が、エチレングリコール、ジエチレングリコ

ル、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求の範囲第1項記載のヘアスプレー配合物。

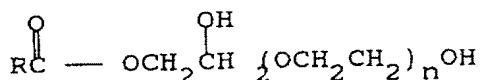
7. ジオール成分が、ジエチレングリコール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールの混合物である、請求の範囲第6項記載のヘアスプレー配合物。

8. 二官能性スルホモノマー成分が、スルホフタル酸、スルホテレフタル酸、スルホイソフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸及びこれらのエステルからなる群から選択される、請求の範囲第1項記載のヘアスプレー配合物。

9. 二官能性スルホモノマー成分が 5-ソジオースルホイソフタル酸である請求の範囲第 8 項記載のヘアスプレー配合物。

10. スルホポリエステル、即ち成分（1）がイソフタル酸、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール及び5-ソジオースルホイソフタル酸からの繰り返し単位を有する、請求の範囲第 1 項記載のヘアスプレー配合物。

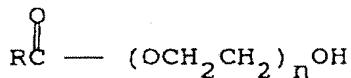
11. カプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステル、即ち成分（2）が、



(式中、RCOはカプリル基及びカプリン基の混合物であり、nは6の平均値を有する)

である請求の範囲第 1 項記載のヘアスプレー配合物。

12. カプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステル、即ち成分（2）が、



(式中、RCOはカプリル基及びカプリン基の混合物であり、nは6の平均値を有する)

である請求の範囲第 1 項記載のヘアスプレー配合物。

13. 炭素数2～6のα-ヒドロキシカルボン酸、即ち成分（3）が乳酸である請求の範囲第 1 項記載のヘアスプレー配合物。

14. 水／アルコール混合物、即ち成分（4）のアルコール成分が、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求の範囲第 1 項記載のヘアスプレー配合物。

15. 成分（1），（2），（3）及び（4）の重量基準で3～40重量%の、C₁～C₄脂肪族炭化水素、ジメチルエーテル及びこれらの混合物からなる群から選択されるプロペラントを更に、含有する、請求の範囲第 1 項記載のヘアスプレー

配合物。

16. ジメチルエーテルプロペラントが、成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量基準で30~40重量%の量で存在する、請求の範囲第15項記載のヘアスプレー配合物。

17. C₁~C₄脂肪族炭化水素プロペラントが、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求の範囲第15項記載のヘアスプレー配合物。

18. プロペラントがイソブタン83重量%及びプロパン17重量%を含有する混合物である請求の範囲第17項記載のヘアスプレー配合物。

19. 保存剤、芳香剤、消泡剤、ヘアコンディショナー及び可塑剤からなる群から選択される添加剤を更に含有する請求の範囲第1項記載のヘアスプレー配合物。

。

【発明の詳細な説明】

カプリル酸及びカプリン酸のポリエチレングリコールエステルを含むヘアスプレー配合物

発明の分野

本発明は、剥がれ (flaking) の問題を排除したヘアスプレー配合物 (formula-tion) に関する。このヘアスプレー配合物は、(1) 33°C ~ 60°C のガラス転移温度を有するスルホネート含有水分散性又は水散逸性線状ポリエステル、(2) カプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステル、(3) 炭素数 2 ~ 6 の α -ヒドロキシカルボン酸並びに(4) 水又は水／アルコール混合物をベースにしている。

発明の背景

ヘアスプレー配合物は典型的には水／アルコール混合物中の揮発保留剤 (fixative) であるポリマーの溶液からなっている。ヘアスプレー配合物に典型的に用いられる、このポリマー物質は水又は水／アルコール混合物に可溶性であり、N-ビニルピロリジノン又はN-ビニルピロリジノン並びに酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル及び／又はスチレン化合物のような 1 種又はそれ以上の他のビニルモノマーから誘導される。毛に適用し乾燥させたとき、このポリマー物質は人毛のかさばり (human hair body)、稠度、硬い感じ (firm texture) を与えるが、このような物質は剥がれという欠点を有している。

米国特許第4,300,580号には、水／アルコール混合物中に水分散性又は水散逸性線状スルホポリエステル揮発保留剤を含有するヘア

スプレー配合物が記載されている。このような配合物は速乾性であり、良好な毛保持性を有するが、毛から除去することが非常に困難であるという欠点が有る。例えば、べとべとした又はねばねばした感触をもたない毛を得るために、長く洗浄して、水分散性線状ポリエステル揮発保留剤を完全に除去する必要がある。揮発保留剤の除去問題を克服するための努力に於いて、米国特許第4,300,580号には、水分散性線状ポリエステルを含有する配合物にある種の水溶性ポリマーを添加することが教示されている。ポリ (エチレングリコール) のようなポリ (ア

ルキレンジリコール) を使用することが開示されている。しかしながら、ポリ(アルキレンジリコール) と水分散性線状ポリエステルとの組合せを含むこのような配合物を毛に適用し、乾燥させると、揮発保留剤は毛のもつれを起こす。このようなもつれは毛の梳き、ブラッシング及びスタイリングを妨げる。

米国特許第5,030,443号には、1個又はそれ以上のカルボン酸基を有する、剥がれ防止ポリマー剤を含むアルギン酸塩ヘアセット組成物が開示されている。このカルボキシル化ポリマーは架橋を容易にするためにその酸の形で使用されるポリアクリル酸及びポリメタクリル酸である。

対照的に、本発明者は、意外にも、剥がれ、粘着性、艶消し及び除去の困難性のような上記の欠点なしに、人毛のかさばり、稠度、硬い感じを与えるヘアスプレー配合物を見出した。本発明の配合物はエアゾール又はポンプ手段によって乾燥した又は湿っぽい毛にスプレーして、それにラッカーを塗ったような外観を与えることなく、毛の本来のつやを強める薄い透明なフィルムを付与することができる。付着したフィルムは、高湿度条件下でも毛をそのままに保持するに十分な強さを有しているが、毛を硬くはしない。このヘアスプレーは急速に乾燥して梳くと剥がれない非粘着状態にするが、水及

び刺激性でない石鹼又は市販のシャンプー剤で洗浄することによって容易に除去することができる。

発明の要約

従って、剥がれの問題を排除したヘアスプレー配合物を提供することが本発明の一つの目的である。

従って、べとべとせず、毛を一定長さの時間所望の形に保持するために必要な速い乾燥速度、受容できるかさばり、稠度及び硬い感じを有するエアゾールヘアスプレー配合物を提供することが、本発明のもう一つの目的である。

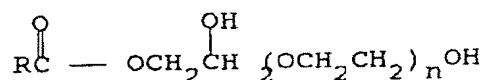
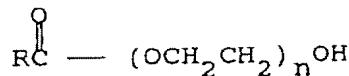
本発明の更にもう一つの目的は、優れた貯蔵安定性を有し、エアゾール又はポンプ容器の出口部で詰ったり、又は泡を作ったりしないヘアスプレー配合物を提供することにある。

これらの及びその他の目的は、ここに、

(1) $33^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の T_g を有し、

- (a) 芳香族ジカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸、脂環式ジカルボン酸及びこれらの組合せからなる群から選択されるジカルボン酸、
- (b) ジオール並びに
- (c) 官能基がヒドロキシ、カルボキシ又はアミノである芳香核に結合した少なくとも 1 個のスルホネート基を含む二官能性スルホモノマー（但し、この二官能性スルホモノマーは、100モル%のジカルボン酸及び100モル%のジオール基準で 4 ~ 25モル%の量で存在する）、
からの繰り返し単位から本質的になるスルホポリエステル；

(2)



(式中、R は CH_3 (CH_2)_n あり、n は 4 ~ 10 である)

及びこれらの混合物からなる群から選択されるカプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステル、

(3) 炭素数 2 ~ 6 の α -ヒドロキシカルボン酸並びに

(4) 水及び水／アルコール混合物からなる群から選択される液体ビヒクルからなるヘアスプレー組成物によって達成される。

発明の説明

本発明に於いて使用するとき用語「毛 (hair)」には、処理した又は処理しない人毛、動物毛及び一定長さの時間それを所望の形に保持するために必要な稠度及び硬い感じを必要とする纖維の全ての種類が含まれる。

スルホポリエステル、即ち成分 (1) は、 $33^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ の臨界範囲内のガラス転移温度を有し、これにはジカルボン酸、ジオール及び二官能性スルホモノマーからの繰り返し単位が含まれる。本発明で有用なジカルボン酸には、好ましくは炭素数 8 ~ 14 の芳香族ジカルボン酸、好ましくは炭素数 4 ~ 12 の飽和脂肪族ジカル

ボン酸及び好ましくは炭素数8～12の脂環式ジカルボン酸が含まれる。ジカルボン酸の具体例は、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサン二酢酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等々である。

る。このポリエステルは2種又はそれ以上の上記ジカルボン酸から製造することができる。

これらの酸の対応する酸無水物、エステル及び酸クロリドが、用語「ジカルボン酸」に含まれるものとする。

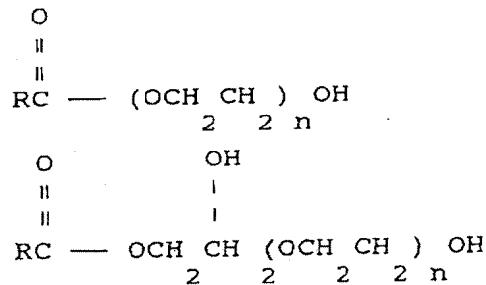
ポリエステルのジオール成分には、好ましくは炭素数6～20の脂環式ジオール又は好ましくは炭素数3～20の脂肪族ジオールが含まれる。このようなジオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、プロパン-1, 3-ジオール、ブタン-1, 4-ジオール、ペンタン-1, 5-ジオール、ヘキサン-1, 6-ジオール、3-メチルペンタンジオール-(2, 4)、2-メチルペンタンジオール-(1, 4)、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール-(1, 3)、2-エチルヘキサンジオール-(1, 3)、2, 2-ジエチルプロパンジオール-(1, 3)、ヘキサンジオール-(1, 3)、1, 4-ジ(ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 4-ジヒドロキシー-1, 1, 3, 3-テトラメチルシクロブタン、2, 2-ビス(3-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)プロパンである。このポリエステルは2種又はそれ以上の上記ジオールから製造することができる。

このポリエステルの二官能性スルホモノマー成分は、スルホネート基(-SO₃⁻)を含有するジカルボン酸若しくはそのエステル、スルホン酸塩基を含有するジオール又はスルホネート基を含有するヒドロキシ酸であってよい。スルホン酸塩のカチオンはNa⁺, Li⁺, K⁺, NH₄⁺及び置換アンモニウムであってよい。用語「置換アンモニウム」は炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基で

置換されたアンモニウムを指す。二官能性スルホモノマーには、官能基がヒドロキシ、カルボキシ又はアミノである芳香核に結合した少なくとも1個のスルホネート基が含まれる。有利な二官能性スルホモノマー成分は、スルホネート基がベンゼン、ナフタレン、ジフェニル、オキシジフェニル、スルホニルジフェニル又はメチレンジフェニル核のような芳香族酸核に結合しているものである。スルホタル酸、スルホテレタル酸、スルホイソタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸及びこれらのエステルを使用することによって好ましい結果が得られる。このスルホモノマーは100モル%ジカルボン酸及び100モル%ジオール基準で4~25モル%、好ましくは10~12モル%の量で存在する。

特に好ましい態様に於いて、水分散性スルホ含有線状ポリエステルは、イソフタル酸（又はエステル）及び5-ソジオースルホイソタル酸からなるジカルボン酸並びにジエチレングリコール又は少なくとも75モル%のジエチレングリコールからなり、残りのジオールがエチレングリコール若しくは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールであるジオールの混合物からなるジオール成分の混合物から誘導される。スルホポリエステル、即ち成分(1)は、ヘアスプレー配合物の成分(1), (2), (3)及び(4)の重量基準で1~10重量%の量で存在する。

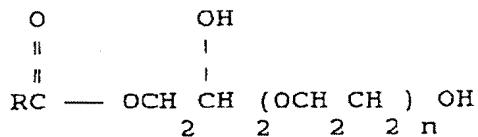
このヘアスプレーの成分(2)は、



(式中、Rは CH_3 (CH_2)_nあり、nは4~10である)

及びこれらの混合物からなる群から選択されるカプリル酸及びカプリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステルである。適当な例には、ポリエチレングリコール400モノカブリート、ポリエチレングリコール400モノカブリート、ポリ

エチレングリコール400カプリレート／カブレート及びポリエチレングリコール300カプリル／カブリングリセリドが含まれる。好ましいカプリル酸及びカブリン酸の混合物のポリエチレングリコールエステルは、



(式中、RCOはカプリル基及びカブリン基の混合物であり、nは6の平均値を有する)

である。

ヘアスプレーの成分(3)は炭素数2～6のα-ヒドロキシカルボン酸である。好ましいα-ヒドロキシカルボン酸は乳酸である。α-ヒドロキシカルボン酸はそのままで又は50/50酸／水重量%溶液のような水との溶液で添加することができる。

ヘアスプレーの成分(4)は液体ビヒクルである。この配合物の液体ビヒクルは水又は水／アルコール混合物であつてよい。生水には一般にスルホポリエステル、即ち成分(1)を沈殿させるイオンが含有されているので、蒸留水又は脱イオン水が好ましい水源である。このアルコールは炭素数2～4のものでなくてはならない。特定のアルコールにはエタノール、イソプロパノール及びt-ブタノールが含まれる。

本発明者は、エアゾールヘアスプレーのために、液体ビヒクルは好ましくは水であることを見出した。しかしながら、アルコールが50重量%よりも少ない量で存在する限り、水／アルコール混合物を

使用することができる。アルコール／水混合物を使用するようなエアゾールヘアスプレー配合物に於いて、好ましくは混合物の35～45重量%はアルコールである。ポンプ配合物に於いて、液体ビヒクルは80重量%以下のアルコールからなつていてよい。好ましいアルコールはエタノールである。この液体ビヒクルは、ヘアスプレー配合物の成分(1)，(2)，(3)及び(4)の重量基準で46～94重

量%の量で存在する。好ましくは、この液体ビヒクルは、ヘアスプレー配合物の成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量基準で55~70重量%の量で存在する。

エアゾールヘアスプレー配合物について、C₁~C₄脂肪族炭化水素及びジメチルエーテルからなる群から選択されるプロペラントが必要である。この脂肪族炭化水素は分枝鎖又は直鎖であってよく、これにはメタン、エタン、プロパン、n-ブタン、イソブタン又はこれらの混合物が含まれる。好ましい脂肪族炭化水素プロペラントは、83%のイソブタン及び17%のプロパンを含む混合物である。このプロペラントは、エアゾールヘアスプレー配合物の成分(1)、(2)、(3)及び(4)の重量基準で3~40重量%の量で存在する。C₁~C₄脂肪族炭化水素をプロペラントとして使用する場合に、一般的に3~10重量%、好ましくは4~7重量%を使用する。ジメチルエーテルをプロペラントとして使用する場合に、一般的に30~40重量%、好ましくは30~35重量%を使用する。

保存剤、芳香剤、消泡剤、ヘアコンディショナー、可塑剤等のような他の従来の添加剤を、全配合物の5.0重量%以下の所望の量で添加することができる。本明細書に記載したフィルム形成性配合物は毛のグルーミング用エアゾールヘアスプレーとして特に有用であるが、変性した又は変性しない配合物を他の種類のパーソナルケア製品で使用することも可能である。

本明細書に示す結果について用いた材料及び試験方法は下記の通りである。

DYMEL A (商標) (CTFA採用名:ジメチルエーテル) はジメチルエーテルである。

FINSOLV PL-355 (商標) はFinetex社から入手でき、アルコキシリ化アルコールエステルである。

Dow Corning社から入手できるDOW CORNING 190 (商標) (CTFA採用名:ジメチコーンコポリオール) は、ポリオキシエチレン及び/又はポリオキシプロピレン側鎖を有するジメチルシロキサンのポリマーである。

SOFTIGEN 767 (商標) はHüls社から入手でき、ポリエチレングリコールカプリル/カプロンモノグリセリドである。

インヘレント粘度 (I.V.) はフェノール60重量%及びテトラクロロエタン40重量%からなる溶媒100mL当たりポリマー0.50gを用いて23°Cで測定した。

房の調製には天然の褐色ヨーロッパ人バージンヘアが含まれた。約2gの毛の根端を2インチ×2インチ(5cm×5cm)のプラスチックタブにくっつけた。この房をタブから下に垂れた毛の長さが6インチ(15.2cm)になるように切断した。

水分散性スルホポリエステルの28%分散液の製造

A. スルホーポリエステルAを下記のようにして製造した。粉碎ガラスヘッド、攪拌軸、窒素入口及びサイドアームを取り付けた500mL丸底フラスコに、イソフタル酸74.0g、5-ソジオスルホイソフタル酸16.0g、ジェチレングリコール106.0g、チタン50ppmを与えるに十分量のチタンイソプロポキシド及び酢酸ナトリウム四水和物0.45gを入れた。このフラスコを200°Cのベルモント浴(Belmont bath)中に窒素を流しながら2時間浸漬した。浴の温度を280°Cに

上昇させ、フラスコを0.5~0.1mmHgの減圧下で1時間加熱した。フラスコを室温に冷却させ、フラスコからコポリエステルを取り出した。このコポリエステルは0.45のI.V.及び示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したとき30°Cのガラス転移温度を有していた。このコポリエステルを押し出し、ペレット化した。

水を75~85°Cの温度に加熱し、そして必要量のペレットを攪拌しながら懸濁状態にペレットを維持するに十分な速度で添加することによって、水中のスルホーポリエステルAの28%固体分散液を製造した。全てのペレットが分散するまで約20~30分間加熱を続けた。蒸発損失を補うために水を添加した。この分散液を冷却し、濾過した。

B. スルホーポリエステルBを下記のようにして製造した。粉碎ガラスヘッド、攪拌軸、窒素入口及びサイドアームを取り付けた500mL丸底フラスコに、イソフタル酸74.0g、5-ソジオスルホイソフタル酸16.0g、ジェチレングリコール83.0g、1,4-シクロヘキサンジメタノール16.0g、チタン50ppmを与えるに十分量のチタンイソプロポキシド及び酢酸ナトリウム四水和物0.45gを入れた。このフラスコを200°Cのベルモント浴中に窒素を流しながら1時間浸漬した。浴

の温度を230°Cに1時間上昇させた。浴の温度を280°Cに上昇させ、フラスコを0.5~0.1mmHgの減圧下で45分間加熱した。フラスコを室温に冷却させ、フラスコからコポリエステルを取り出した。このコポリエステルは0.36のI.V.及び示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したとき38°Cのガラス転移温度を有していた。このコポリエステルを押し出し、ペレット化した。

水を90~95°Cの温度に加熱し、そして必要量のペレットを攪拌しながら懸濁状態にペレットを維持するに十分な速度で添加することによって、水中のスルホーポリエステルBの28%固体分散液を製造

した。全てのペレットが分散するまで約20~30分間加熱を続けた。蒸発損失を補うために水を添加した。この分散液を冷却し、濾過した。

C. スルホーポリエステルCを下記のようにして製造した。粉碎ガラスヘッド、攪拌軸、窒素入口及びサイドアームを取り付けた500ml丸底フラスコに、イソフタル酸136.0g、5-ソジオスルホイソフタル酸53.0g、ジェチレングリコール155.0g、1,4-シクロヘキサンジメタノール78.0g、チタン50ppmを与えるに十分量のチタンイソプロポキシド及び酢酸ナトリウム四水和物1.48gを入れた。このフラスコを200°Cのベルモント浴中に窒素を流しながら1時間浸漬した。浴の温度を230°Cに1時間上昇させた。浴の温度を280°Cに上昇させ、フラスコを0.5~0.1mmHgの減圧下で45分間加熱した。フラスコを室温に冷却させ、フラスコからコポリエステルを取り出した。このコポリエステルは0.33のI.V.及び示差走査熱量計(DSC)を用いて測定したとき55°Cのガラス転移温度を有していた。このコポリエステルを押し出し、ペレット化した。

水を85~90°Cの温度に加熱し、そして必要量のペレットを攪拌しながら懸濁状態にペレットを維持するに十分な速度で添加することによって、水中のスルホーポリエステルCの28%固体分散液を製造した。全てのペレットが分散するまで約20~30分間加熱を続けた。蒸発損失を補うために水を添加した。この分散液を冷却し、濾過した。

本発明の例示であることが意図される下記の例を考慮して、本発明を更に示す。例中の全ての部及びパーセントは他に示さない限り重量基準である。

例 I

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	57.97
HYDROTRITICUM WAA (商標)	0.20
スルホーポリエステルAの28%分散液	40.83
SOFTIGEN 767	1.00

このヘアスプレー配合物は、HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステルAの28%分散液及びSOFTIGEN 767を水に添加し、十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0～5.5であった。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70／30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。このエアゾールヘアスプレーで処理した房はべとべとした又はねばねばした感触を有していた。

例 II

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	57.97
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
SOFTIGEN 767	1.00

このヘアスプレー配合物は、HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステルBの28%分散液及びSOFTIGEN 767を水に添加し、十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0～5.5であった。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70／30であった。この水性エアゾール配合物は少なくとも3ヶ月間良好な透明性及び貯蔵安定性を示した。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に少量の剥がれが観察された。

例 III

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	56.47
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
乳酸の50%溶液	2.00
水酸化ナトリウムの50%溶液	0.50

このヘアスプレー配合物は、pHが4.0～5.5であるような乳酸に水酸化ナトリウムを添加することによって製造した。次いでこの溶液を水と一緒にした。HYDROTRITICUM WAA及びスルホーポリエステルBの28%分散液をこの水溶液に添加し、十分に分散するまで混合した。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70／30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

例 IV

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	55.47
乳酸の50%溶液	2.00
水酸化ナトリウムの50%溶液	0.50
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
SOFTIGEN 767	1.00

このヘアスプレー配合物は、pHが4.0～5.5であるような乳酸に水酸化ナトリウムを添加することによって製造した。次いでこの溶液を水と一緒にした。HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステル

Bの28%分散液及びSOFTIGEN 767をこの水溶液に添加し、十分に分散するまで混合した。このヘアスプレー配合物をポンプの手段によって毛の房に適用した。房

を乾燥しブラッシングした後に剥がれは観察されなかった。更に、このヘアスプレー配合物はべとべとした又はねばねばした感触なしに良好な保持特性を毛に与えた。

例 V

例 IIIで製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する70/30比のものを製造した。この水性エアゾール配合物は少なくとも3か月間良好な透明性及び貯蔵安定性を示した。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれは観察されなかった。更に、このヘアスプレー配合物はべとべとした又はねばねばした感触なしに良好な保持特性を毛に与えた。

例 VI

例 IIIで製造したヘアスプレーの、イソブタン83%及びプロパン17%を含有する混合物に対する70/30の比のものを製造した。この水性エアゾール配合物は少なくとも3か月間良好な透明性及び貯蔵安定性を示した。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれは観察されなかった。更に、このヘアスプレー配合物はべとべとした又はねばねばした感触なしに良好な保持特性を毛に与えた。

例 VII

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	55.47
乳酸の50%溶液	2.00
水酸化ナトリウムの50%溶液	0.50
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
SOFTIGEN 767	1.00

このヘアスプレー配合物は、pHが4.0~5.5であるような乳酸に水酸化ナトリウムを添加することによって製造した。次いでこの溶液を水と一緒にした。HYDROT

RITICUM WAA、スルホーポリエステルCの28%分散液及びSOFTIGEN 767をこの水溶液に添加し、十分に分散するまで混合した。このヘアスプレー配合物をポンプの手段によって毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれは観察されなかった。更に、このヘアスプレー配合物はべとべとした又はねばねばした感触なしに良好な保持特性を毛に与えた。

例 VIII

ヘアプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	56.97
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
グリセリンジアセタート	2.00

このヘアスプレー配合物は、HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステルBの28%分散液及びグリセリンジアセタートを水に添加し、十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0～5.5

であった。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70／30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

例 IX

ヘアプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	56.97
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
グリコールモノアセタート	2.00

このヘアスプレー配合物は、HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステルBの28%分散液及びグリコールモノアセタートを水に添加し、十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0～5.5であった。製造したヘアスプレーの

ジメチルエーテルに対する比は70／30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

例 X

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	34.97
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
プロピレングリコール	24.00

このヘアスプレー配合物は、HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステルBの28%分散液及びプロピレングリコールを水に添加し、

十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0～5.5であった。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70／30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

例 XI

ヘアプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	58.96
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
Dow Corning 190 界面活性剤	0.01

このヘアスプレー配合物は、HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステルBの28%分散液及びDow Corning 190界面活性剤を水に添加し、十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0～5.5であった。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70／30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

察された。

例 XII

Dow Corning 190界面活性剤を0.05重量%に增量した以外は、例XIに従ってヘアスプレーを製造した。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は、70/30であった。全ての水性エアゾール配合物は良好な透明性及び貯蔵安定性を示した。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

例 XIII

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	58.67
HYDROTRITICUM WAA	0.20
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
FINSOLVE 355	0.30

このヘアスプレー配合物は、HYDROTRITICUM WAA、スルホーポリエステルBの28%分散液及びFINSOLVE 355を水に添加し、十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0~5.5であった。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70/30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

例 XIV

ヘアスプレーを下記の処方により製造した。

成分	重量%
蒸留水	58.67
スルホーポリエステルBの28%分散液	40.83
FINSOLVE 355	0.50

このヘアスプレー配合物は、スルホーポリエステルBの28%分散液及びFINSOLVE 355を水に添加し、十分に分散するまで混合することによって製造した。pHは5.0~5.5であった。製造したヘアスプレーのジメチルエーテルに対する比は70/

30であった。この配合物をエアゾールヘアスプレーの形態で毛の房に適用した。

房を乾燥しブラッシングした後に剥がれが観察された。

上記の詳細な記載に照らして多くの変形が当業者に示唆されるであろう。全てのこのような自明の変形はすべて添付の請求の範囲の

意図する範囲内である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 94/00028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 5 A61K7/06 A61K7/00
--

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 158 762 (PIERCE) 27 October 1992 see the whole document -----	1-19
A,P	WO,A,93 01797 (L'OREAL) 4 February 1993 see page 7, line 30 - line 31 -----	1-19

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 March 1994

Date of mailing of the international search report

28.03.1994

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fischer, J.P.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/US 94/00028

Patent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)		Publication date
US-A-5158762	27-10-92	WO-A-	9317658	16-09-93
WO-A-9301797	04-02-93	FR-A- CA-A- EP-A-	2679444 2090864 0550745	29-01-93 26-01-93 14-07-93